ÜBER DIE EINWIRKUNG
DER
NITROETHANE AUF DIE CHLORHYDRINE MEHRWERTHIGER ALKOHOLE.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
AN DER
UNIVERSITÄT LEIPZIG
VON

ARTHUR PFUNGST.

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.
1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0033

Gelegentlich eines Versuches, die Nitroessigsäure darzustellen, erhielt Kolbe im Jahre 1872 das Nitromethan. Beim Kochen wässriger Lösungen von einem Theile monochloressigsaurem Kalium und drei Theilen salpetrigsaurem Kalium trat nach kurzer Zeit heftige Gasentwickelung ein; der Retorteninhalt bräunte sich, und mit den Wasserdämpfen ging ein schweres, wasserhelles Oel über, welches bei der Untersuchung als CH_3NO_2, Nitromethan, erkannt wurde. Kolbe nannte damals diese Verbindung Nitrocarbol.[1]) Gleichzeitig erhielten V. Meyer und Stüber dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Silbernitrit auf Methyljodid, wobei eine heftige Reaction beobachtet wurde.[2]) Auch als Zersetzungsprodukt ist Nitromethan beobachtet worden. So zerfällt z. B. das Nitroisobutylen $\begin{matrix} C = CH_3 \\ \| \quad\quad CH_3 \\ CHNO_2 \end{matrix}$, welches durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Trimethylcarbinol entsteht, beim Erhitzen mit Wasser in Nitromethan und Aceton, wie Haitinger beobachtete.[3])

Das Verfahren, nach welchem Kolbe zuerst das Nitromethan erhielt, wurde später von Preibisch näher studirt;[4]) und ich habe das Nitromethan, das ich bei meinen Arbeiten anwandte, ausschliesslich nach dieser Methode dargestellt. Dieselbe befriedigte jedoch in Bezug auf den praktischen

---

[1]) Journ. f. pr. Chem. (2) **5**, 427.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **5**, 514.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **193**, 366.
[4]) Journ. f. pr. Chem. (2) **8**, 316.

Erfolg noch nicht ganz. Zunächst gelang es trotz vielfältiger und mit grosser Sorgfalt angestellter Versuche durchaus nicht, die Hälfte der theoretischen Ausbeute an Nitromethan zu erzielen, wie Preibisch angiebt, sondern höchstens den dritten Theil, und dann erschien es geboten, kleinere Partien, als 100 Grm. Monochloressigsäure, in Reaction zu bringen, weil, wie schon Preibisch selbst bemerkt, die Ausbeute um so grösser wird, je kleiner die Partien sind, mit welchen man arbeitet. Ueberdies musste der grosse Ueberschuss an salpetrigsaurem Kalium befremden, indem Preibisch dreihundert Theile des letzteren auf hundert Theile Monochloressigsäure anwendet. Nach der Formel, welche den Verlauf der Reaction ausdrückt:

$$CH_2ClCOOK + KNO_2 + H_2O = CH_3NO_2 + KCl + KHCO_3$$

wären auf 94 Theile Chloressigsäure nur 85 Theile salpetrigsaures Kalium zu nehmen. Eingehende Untersuchungen haben nun in Bezug auf das Mengenverhältniss der beiden in Reaction tretenden Salze in der That ergeben, dass man den Bildungsprozess des Nitromethans mit den theoretisch berechneten Salzmengen ausführen kann; trotzdem empfiehlt es sich, stets einen Ueberschuss von salpetrigsaurem Kalium anzuwenden, weil das käufliche Salz viele Verunreinigungen und ausserdem Wasser enthält.

Da bisher kein Verfahren veröffentlicht wurde, welches ganz befriedigende Resultate bei Darstellung grösserer Mengen Nitromethan giebt, so will ich hier diese Lücke auszufüllen versuchen und kurz die Art und Weise darlegen, mittelst welcher ich das bei dieser Arbeit angewendete Nitromethan darstellte:

500 Grm. Monochloressigsäure werden in 500 Ccm. Wasser gelöst; die Säure muss fein pulverig sein, weil sie sonst nur sehr langsam von dem Wasser aufgenommen wird, dessen Temperatur beim Lösen einige Grad unter den Nullpunkt herabsinkt, wenn es zuvor Zimmertemperatur hatte. Die Säure wird zur Neutralisation in eine Lösung von etwa 400 Grm. kohlensauren Kaliums in 1 Lit. Wasser allmählich unter Umschütteln (damit sich kein Salz ausscheidet) eingegossen. Sodann löst man 700—800 Grm. salpetrigsaures

Kalium in 1,5 Lit. Wasser und hält beide Lösungen getrennt. Zur Destillation verwendet man nicht mehr als 150 Ccm. von jeder Lösung und benutzt am Besten ein Sandbad, da die Ausbeute grösser wird, wenn die Reaction langsamer als über freiem Feuer verläuft. Aus der Retorte destillirt man etwa 150 Ccm. in einen Scheidetrichter. In demselben setzt sich das mit den Wasserdämpfen übergegangene Nitromethan sofort zu Boden, welches unter Vermeidung jedes Umschüttelns des Scheidetrichters nach beendeter Destillation in einen Cylinder abgelassen wird, in welchem sich geschmolzenes Chlorcalcium befindet. Mit diesem kann das Nitromethan leicht getrocknet werden; zu lange darf das Oel jedoch nicht damit in Berührung bleiben, da sich sonst eine Verbindung beider Körper bildet, welche in grossen spiessigen Krystallen anschiesst. Ein Tag genügt zum Trocknen. Die im Scheidetrichter zurückgebliebene Lösung von Nitromethan in Wasser ist aufzubewahren, da sie, von Neuem destillirt, wiederum Nitromethan liefert, das sich, analog dem früher erhaltenen, mittelst Scheidetrichter vom Wasser trennen lässt. Es ist zu empfehlen, stets die wässrige Lösung von drei Partien zu sammeln und vereint zu destilliren. Was die Ausbeute anbelangt, so ist Folgendes zu bemerken:

Jede der zehn Destillationen, zu der wir je 300 Grm. der ursprünglichen Mischung verwenden, giebt durchschnittlich 10—12 Grm. Nitromethan. Jede der etwa vier Destillationen der gesammelten wässrigen Flüssigkeiten giebt ungefähr 10 Grm. Nitromethan, und die ganze Ausbeute aus 500 Grm. Monochloressigsäure schwankt gewöhnlich zwischen 150 Grm. und 170 Grm. Das trockene Nitromethan ist wasserhell. Durch Rektifikation erhält man es vollständig rein. Von 101° ab fängt man das Uebergehende auf. Bei Benutzung eines Oelbades lässt sich leicht ein Verlust an Material hierbei vermeiden. Sämmtliches Nitromethan, das ich bei meinen Arbeiten verwandte, war rektificirt und siedete bei 101°.

Um 1 Kgrm. Nitromethan darzustellen, braucht man 3—3,5 Kgrm. Monochloressigsäure, 2,5 Kgrm. kohlensaures

Kalium und etwa 5 Kgrm. salpetrigsaures Kalium. Arbeitet man mit zwei Destillationsapparaten, so kann man in zwei bis drei Tagen 1 Kgrm. darstellen. Der ausserordentliche Preis der chemischen Fabriken für Nitromethan (das Kilogramm 600—1000 Mark) erscheint demnach durchaus unbegründet, da man sich bei Bezug sämmtlicher Reagentien das Kilogramm zu 60—100 Mark darstellen kann, wenn man sich der Mühe einer Reihe von einfachen Destillationen unterzieht.

Einwirkung von Nitromethan auf Dichlorhydrin.

Zu den Versuchen verwandte ich ausschliesslich das α-Dichlorhydrin $\begin{matrix}CH_2Cl\\ CH(OH)\\ CH_2Cl\end{matrix}$, das bei 174° siedet. Ich stellte dasselbe nach dem Reboul'schen Verfahren dar durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch gleicher Volume völlig entwässerten Glycerins und Eisessigs. Von diesem α-Dichlorhydrin wurde ein Molekül mit zwei Molekülen Nitromethan in einer zugeschmolzenen Röhre 20 Stunden lang auf 220° erhitzt. Es ist zu empfehlen, die Röhre vor Beendigung der Reaktion ein- bis zweimal zu öffnen, weil stets grosse Spannung darin ist, welche leicht Explosion hervorruft. Bei der Reaktion selbst schieden sich bedeutende Mengen eines krystallinischen Salzes ab, das sich bei der Untersuchung als Chlorammonium erwies. Beim Oeffnen der Röhre entwich Kohlensäure in grosser Menge und wurde durch Einleiten in Barytwasser nachgewiesen. Der flüssige Theil des Röhreninhalts wurde durch Filtration vom Chlorammonium abgeschieden und fraktionirt destillirt. Von 200° ab wurde die Destillation im Vacuum vollendet, da sich der Retorteninhalt braun färbte. Bis 200° war sowohl das unzersetzt gebliebene Nitromethan (bei 101°), als auch das Dichlorhydrin, das trotz des Ueberschusses an Nitromethan nicht in Reaktion getreten war (bei 174°—176°), entfernt, und der im Vacuum übergehende Theil der Flüssigkeit,

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **60**, 1.

welcher unter etwa 25 Mm. Druck bei 135°—140° abdestillirte, musste daher ein Produkt der Reaktion sein. Die Reinigung dieses im Vacuum erhaltenen Körpers erwies sich als sehr schwierig. Zunächst zeigten die Elementaranalysen, dass derjenige Theil des Oeles, welcher bei der Rektifikation zu Anfang übergeht, über ein Prozent Kohlenstoff weniger enthält, als der am Schlusse der Destillation erhaltene Theil. Als Grund dieser Erscheinung wurde erkannt, dass dem ersten Produkte noch kleine Mengen Dichlorhydrin beigemengt sind. Diesen Fehler zu vermeiden, wurden etwa 60 Grm. des Oeles dargestellt, von diesen 55 Grm. im Vacuum zwischen 145°—150° abdestillirt und der Rest, der bei etwa 152° überging, gesondert aufgefangen. Das Trocknen dieses reineren Produktes machte einige Schwierigkeit, da es Chlorcalcium aufnimmt, wenn dasselbe längere Zeit mit ihm in Berührung ist. Aus diesem Grunde wurde das Oel, welches zur Analyse verwandt wurde, nur eine halbe Stunde lang mit dem Salze in Berührung gelassen. Die Analyse führte zur empirischen Formel: C_2H_3OCl.

I. 0,2627 Grm. Substanz gaben: 0,2916 Grm. CO_2 (= 0,07953 Grm. C) und 0,1070 Grm. H_2O (=0,01189 Grm. H).

II. 0,4543 Grm. Subst. gaben: 0,8352 Grm. AgCl (= 0,2044 Grm. Cl).

Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C_2	30,77	30,27
H_3	3,85	4,53
Cl	44,87	44,99

Da jedoch das Dichlorhydrin bereits drei Atome Kohlenstoff enthält, und sich hier augenscheinlich ein Derivat desselben gebildet hatte, so lag es nahe, diese Formel zu verdoppeln, dem entstandenen Körper also die Formel $C_4H_6Cl_2O_2$ zu ertheilen. Das Oel enthält demnach ein Kohlenstoffatom, sowie ein Sauerstoffatom mehr im Molekül, als das Dichlorhydrin, und wir gelangen zu seiner Constitutionsformel, indem wir das Hydroxylwasserstoffatom des Dichlorhydrins durch das einwerthige Formyl ersetzen: $\begin{matrix}CH_2Cl\\CH(OCHO)\\CH_2Cl\end{matrix} = C_4H_6Cl_2O_2$. Um nun zu untersuchen, ob in

der That das analysirte Oel Formyl enthalte, wurde es zunächst mit derjenigen (genau abgewogenen) Menge alkoholischen Kalihydrats gekocht, welche gerade hinreichte, um die beiden Atome Chlor durch Hydroxyl zu ersetzen; nach zweistündigem Erhitzen am Rückflusskühler war die Reaktion vollendet. Die Flüssigkeit wurde von dem gebildeten Chlorkalium abfiltrirt, und nachdem der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt worden, blieb ein etwas gelblich gefärbtes Oel zurück, das sich sehr leicht im Wasser löste. Die Lösung wurde eine Stunde lang gekocht und darauf mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch wurde in eine Retorte gebracht und der Destillation unterworfen. Gleich anfangs (zwischen 90°—100°) ging eine sauer reagirende Flüssigkeit über, die schon am Geruche als Ameisensäure zu erkennen war. Ammoniakalische Silberlösung wurde fast momentan davon geschwärzt, ebenso wurde Quecksilberchloridlösung davon reducirt, und übermangansaures Kalium entfärbt. Ameisensäure war demnach sicher nachgewiesen. Das im Wasser lösliche Oel war ein Glycerinmonoformin $C_3H_5(OH)_2(O.CHO)$; wahrscheinlich als das secundäre nur isomer mit dem durch Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 190° erhaltenen. Die wässrige Lösung desselben zerfällt beim Erhitzen in Glycerin und Ameisensäure.[1])

Das Oel, welches ich aus Dichlorhydrin und Nitromethan erhielt, ist demnach der Ameisensäureäther des Dichlorhydrins $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH(O.CHO) \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}$. Die Annahme lag nahe, dass man durch Substitution die beiden Chloratome ebenfalls durch Säureradikale, zunächst durch Formyl, ersetzen könne, um auf diese Weise ein Diformin oder Triformin zu erhalten, und es wurden auch zahlreiche Versuche nach dieser Richtung hin angestellt.

Der Aether wurde mit einer alkoholischen Lösung von völlig trockenem, auf's Feinste gepulvertem ameisensaurem

[1]) Tollens u. Henninger, Zeitschr. f. Chem. **1869**, S. 88.

Natrium gekocht. Obwohl minimale Mengen von Chlornatrium gebildet wurden, war doch keine wirkliche Substitution zu erzielen, und es ist wahrscheinlich, dass sich die kleine Menge Chlornatrium durch Zersetzung eines Theiles des Aethers gebildet hatte. Sodann wurde das Oel in zugeschmolzenen Röhren mit einem grossen Ueberschusse von ameisensaurem Blei (vollständig trocken und fein gepulvert) in alkoholischer Lösung tagelang auf 180°—200° erhitzt. Allerdings bildeten sich hierbei grössere Mengen Chlorblei, aber es konnte durchaus kein Aether erzielt werden, der kein Chlor mehr enthielt. Es ist dies ein interessantes Beispiel für die ausserordentliche Zähigkeit, mit welcher die Chloratome in dieser Verbindung haften. Auf dem Wege der Substitution war demnach kein Diformin oder Triformin zu erzielen, und ich werde später beschreiben, wie die Darstellung des Monochlor-Glycerindiformins auf direkte Weise möglich ist.

Einwirkung von essigsaurem Silber auf Formyldichlorhydrin.

Im Verlaufe der Untersuchungen über die zuletzt erwähnte Möglichkeit einer Substitution der Chloratome des Formyldichlorhydrins durch Säureradikale wurde auch versucht, mittelst organischer Silbersalze die Chloratome durch Säureradikale zu ersetzen, indem zu erwarten war, dass die grosse Affinität zwischen Chlor und Silber den Prozess möglich machen werde. Da ameisensaures Silber ein so unbeständiger Körper ist, wurde Silberacetat benutzt. Das getrocknete Salz wurde fein pulverisirt, mit Benzol in einer Reibschaale zu einem dünnen Brei angerieben und mit dem Formyldichlorhydrin gemischt. Die Mischung, in welcher das Silbersalz in grossem Ueberschusse vorhanden war, wurde in eine Röhre eingeschmolzen und einen Tag lang auf 150° erhitzt. Nach Vollendung der Reaktion zeigte sich das Silber zum Theil reducirt. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck bemerkbar. Der flüssige Röhreninhalt wurde vom Silbersalz abfiltrirt, das Benzol auf dem Wasserbade verjagt und das

zurückbleibende Oel im Vacuum destillirt und rectificirt. Die qualitative Analyse zeigte, dass es Chlor enthielt. Nachdem es mit Chlorcalcium kurze Zeit in Berührung gewesen, wurde es der Analyse unterworfen; diese führte zur Formel $C_5H_8Cl_2O_2$:

I. 0,4930 Grm. Subst. gaben: 0,6150 Grm. CO_2 (=0,16773 Grm. C) und 0,2160 Grm. H_2O (= 0,2400 Grm. H).

II. 0,4007 Grm. Subst. gaben 0,6616 Grm. AgCl (=0,16193 Grm. Cl).

Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C_5	35,29	34,02
H_8	4,71	4,87
Cl_2	41,18	40,40

Allerdings stimmt der Kohlenstoffgehalt nicht genau, jedoch war durch den Geruch der Substanz bereits zu erkennen, dass kleine Mengen von Zersetzungsprodukten bei der Destillation entstanden waren. Die Flüssigkeit siedet im Vacuum (20—25 Mm.) bei etwa 142°. In dem Ameisensäureäther wurde also durch das Silberacetat keines der Chloratome, sondern das Formyl durch Acetyl ersetzt, und die starke Reduktion des Silbersalzes im Innern der Röhre lässt mit genügender Sicherheit darauf schliessen, dass der Ersetzung eine Zersetzung des Formyls vorhergegangen, und zeigt den Weg, wie man andere Säureradikale an Stelle des Formyls in das Dichlorhydrin einführen kann.

Das Acetodichlorhydrin $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH(O.CH_3CO)\\|\\CH_2Cl\end{matrix}$ war übrigens bereits früher aus α-Dichlorhydrin und Acetylchlorid dargestellt, und sein Siedepunkt zwischen 194°—195° festgestellt worden.[1])

Das Acetodichlorhydrin suchte ich auch aus Dichlorhydrin auf anderem Wege darzustellen. Da Nitromethan das Hydroxylwasserstoffatom desselben durch Formyl ersetzte, so war zu erwarten, dass Nitroäthan dasselbe durch Acetyl ersetzen werde. Den Versuch stellte ich den früheren analog an. Ein Molekül α-Dichlorhydrin wurde mit zwei Molekülen Nitroäthan in einer zugeschmolzenen Röhre 20 Stunden

[1]) Henry, Ber. Berl. chem. Ges. 4, 704.

lang auf 160°—170° erhitzt. Nach Vollendung der Reaktion befanden sich grössere Mengen von Chlorammonium am Boden der Röhre, bei deren Oeffnen minutenlang Kohlensäure aus der Capillare ausströmte. Die Flüssigkeit wurde vom Chlorammonium abfiltrirt und war stark gelb gefärbt, während Nitromethan bei ähnlichen Versuchen stets wasserhelle Produkte lieferte. Das Filtrat wurde fraktionirt, und nachdem das unzersetzt gebliebene Dichlorhydrin abdestillirt war, wurde die Destillation im Vacuum vollendet. Bei 142° ging die Hauptmenge der Flüssigkeit über, wodurch sich schon die Identität dieses Oeles mit dem aus Formyldichlorhydrin erhaltenen ergab. Auch der Geruch, der recht charakteristisch ätherisch ist, stimmt bei beiden Flüssigkeiten überein. Das aus Nitroäthan erhaltene Produkt war trotz zweimaliger Rektifikation im Vacuum noch immer stark gelb gefärbt und enthielt grössere Mengen von Zersetzungsprodukten, wie auch aus folgenden Analysen, namentlich was den Kohlenstoff anbelangt, ersichtlich:

I. Angewandte Substanz 0,3309 Grm. ergab 0,3865 Grm. CO_2 (=0,1054 Grm. C) und 0,1608 Grm. H_2O (=0,0178 Grm. H).

II. Angewandte Substanz 0,4314 Grm. ergab 0,7549 Grm. AgCl (=0,1847 Grm. Cl).

Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C_5	35,29	31,86
H_8	4,71	5,38
Cl_2	41,18	42,81

Leider hatte ich Nitroäthan nicht in genügender Menge, um ein chemisch reines Produkt darzustellen, doch ist nach den physikalischen Eigenschaften die Identität beider Acetodichlorhydrine zweifellos.

Soll das mittelst Nitromethan in das Dichlorhydrin eingeführte Formyl durch andere Säureradikale ersetzt werden, dann ist man nicht allein auf die Einwirkung der Silbersalze angewiesen. Es zeigte sich, dass durch Anwendung der Säurechloride die Säureradikale ebenfalls an Stelle des Formyls in das Dichlorhydrin eingeführt werden können. Erhitzt man z. B. das Formyldichlorhydrin etwa eine halbe Stunde lang mit einem Ueberschusse von Benzoylchlorid am Rückflusskühler über freiem Feuer, dann tritt unter starker

Gasentwickelung eine energische Reaktion ein. Das Gas erwies sich bei seiner Untersuchung als ein Gemisch von Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd. Letzteres wurde durch salzsaure Lösung von Kupferchlorür absorbirt und mit Palladiumchlorür nachgewiesen. Nach Vollendung der Reaktion wurde der flüssige Inhalt des Kolbens fraktionirt, und zwischen 215°—225° ging im Vacuum der gebildete Benzoëäther des Dichlorhydrins $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH(O.C_6H_5CO)\\|\\CH_2Cl\end{matrix}$ über, welcher bereits von Truchot[1]) aus Epichlorhydrin erhalten worden war. Truchot giebt 222° als Siedepunkt seines Aethers im luftleeren Raume an.

Oben wurde gezeigt, dass die Nitroethane bei der Einwirkung auf Dichlorhydrin drei Produkte liefern: 1) Chlorammonium, 2) Kohlensäure und 3) ein Derivat des Dichlorhydrins, dessen Hydroxylwasserstoff durch ein Säureradikal ersetzt ist, während beide Atome Chlor unverändert in der Verbindung ihren Platz behalten. Das Chlorammonium muss sich also auf Kosten des Chlorwasserstoffs eines Theiles des Dichlorhydrins und das Ammoniak aus einem Theile des Nitromethans gebildet haben. Um über diese Verhältnisse klar zu werden, ist wohl ein kurzer historischer Rückblick am Platze.

Bereits Preibisch[2]) wies nach, dass Nitromethan mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, Kohlenoxyd und Hydroxylamin liefert: $CH_3NO_2 = CO + NH_2OH$. Victor Meyer untersuchte bald darauf die Einwirkung wässriger Säuren, wie z. B. der wässrigen Salzsäure auf Nitromethan[3]), und fand, dass eine einfache Reaktion stattfindet, indem sich salzsaures Hydroxylamin und Kohlenoxyd bildet. Auch zeigte V. Meyer, dass ursprünglich Ameisensäure entstehe, deren Zersetzungsprodukt das Kohlenoxyd sei. Wir haben uns daher den Verlauf wie folgt zu denken:

$$CH_3NO_2 + H_2O = HCO(OH) + NH_2(OH)$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **138**, 298.
[2]) Journ. f. pr. Chem. (2) **8**, 316.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **180**, 163.

Dass das Hydroxylamin mit der in Reaktion gebrachten Säure das betreffende Salz bildet, ist natürlich.

Nach vorstehenden Betrachtungen musste ich annehmen, dass das Chlorammonium, welches ich stets bei meinen Versuchen als Nebenprodukt erhielt, ein Zersetzungsprodukt des salzsauren Hydroxylamins sei, welches bekanntlich, auf 150° erhitzt, in Chlorammonium, Chlorwasserstoff, Wasser und freien Stickstoff zerfällt. Um dies zu untersuchen, schlug ich zwei Wege ein. Erstens untersuchte ich die Nebenprodukte der Reaktion und fand, dass sich keine Salzsäure, und irgendwelche grössere Mengen von Stickstoff ebenfalls nicht gebildet hatten, da die grösste Menge des Gases, welches sich nach der Reaktion in der Röhre befand, Kohlensäure war. Sodann aber liess ich Dichlorhydrin mit Nitromethan längere Zeit bei einer Temperatur in Reaktion treten, die nie 135° überstieg, und trotzdem erhielt ich stets ausschliesslich Chlorammonium als Nebenprodukt neben Kohlensäure und keine Spur von salzsaurem Hydroxylamin, auf welches sehr sorgfältig geprüft wurde. Demnach ist Chlorammonium ein Produkt der Einwirkung Chlor enthaltender Körper auf Nitroethane.

Diese Erkenntniss regte zu der Frage an, wie wohl völlig trockenes Chlorwasserstoffgas auf Nitroethane einwirken möchte. Diese Frage zu lösen, wurde auf folgende Weise verfahren: Vollständig trockenes Nitromethan, welches sich in einer Einschmelzröhre befand, wurde mit Chlorwasserstoffgas, welches durch mehrere Flaschen mit Schwefelsäure gestrichen war, gesättigt. Die Röhre wurde rasch zugeschmolzen und zehn Stunden lang auf 130°—140° erhitzt. Nach vollendeter Reaktion zeigte es sich, dass sich eine bedeutende Menge Chlorammonium gebildet hatte. Vor dem Oeffnen wurde über die ausgezogene Spitze der Röhre ein Kautschukschlauch gezogen, an welchem eine Glasröhre befestigt war, die in ein Gefäss mit Barytwasser führte. Nun wurde die Spitze der Einschmelzröhre unter dem Schlauche abgebrochen, und es zeigte sich, dass eine bedeutende Menge Kohlensäure gebildet worden war, welche im Barytwasser einen starken Niederschlag von Bariumcarbonat

hervorrief. Ausser Chlorammonium und Kohlensäure war nichts gebildet, und die Zersetzung des Nitromethans erfolgte in dieser Weise höchst einfach:

$$CH_3NO_2 + HCl = NH_3HCl + CO_2.$$

Dasjenige Nitromethan, das sich noch unzersetzt in der Röhre befand, wurde durch Filtration vom Chlorammonium getrennt, von Neuem in einer Röhre mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und wiederum auf 130°—140° erhitzt. Dieselbe Reaktion, die oben formulirt ist, trat wieder ein, und durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens konnte man sämmtliches Nitromethan in Ammoniak (an Chlorwasserstoff gebunden) und Kohlensäure zerlegen. Die Einwirkung des Dichlorhydrins auf Nitromethan ist ohne Zweifel nicht einfach, sondern geht wenigstens in zwei Phasen vor sich. Einem Theile des Dichlorhydrins wird Chlorwasserstoff entzogen, welcher mit dem Ammoniak aus dem Nitromethan Chlorammonium bildet. Man muss annehmen, dass das Dichlorhydrin hierbei vollständig zersetzt wird, weil nie Glycerinderivate dabei erhalten wurden, welche weniger als zwei Atome Chlor enthielten. Das Hydroxyl des Dichlorhydrins muss ähnlich wie das Wasser bei Anwendung wässriger Salzsäure wirken, weil sonst kein Formyl an Stelle des Hydroxylwasserstoffs des Dichlorhydrins eintreten könnte, welches zu seiner Bildung Wasser braucht, wie aus Victor Meyer's Versuchen zu erkennen ist. Der ganze Process der Ersetzung des Hydroxylwasserstoffs durch Formyl mittelst Nitromethans, durch Acetyl mittelst Nitroäthans u. s. w. erscheint nach allem diesem daher vorerst noch zu complicirt, als dass man es wagen könnte, eine oder mehrere Gleichungen dafür aufzustellen. Zunächst müssten die einzelnen Phasen der Reaktion in ihrer zeitlichen Aufeinanderfolge klar gestellt werden, ehe man mit Bestimmtheit den verwickelten Process formuliren könnte.

Kehren wir zu den Versuchen selbst zurück. Wie oben mitgetheilt, ist es nicht möglich, das Glycerindiformin aus dem Formyldichlorhydrin zu erhalten. Deshalb wurde zur Gewinnung dieser Verbindung ein anderer Weg eingeschlagen.

Einwirkung von Nitromethan auf α-Monochlorhydrin.

Nitromethan wirkt auf α-Monochlorhydrin $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CHOH\\|\\CH_2OH\end{matrix}$ bei Weitem langsamer ein, als auf das Dichlorhydrin. Daran mag wohl hauptsächlich der geringere Gehalt an Chlor schuld sein, wodurch die Zersetzung des Nitromethans langsamer von Statten geht. Erst wenn man die Mischung von einem Molekül Nitromethan und zwei Molekülen Monochlorhydrin 20 Stunden lang auf wenigstens 180° erhitzt, erhält man grössere Mengen Chlorammonium in der Einschmelzröhre, ein Zeichen, dass die Reaktion vor sich gegangen. Beim Oeffnen der Röhre entwich wiederum Kohlensäure. Der flüssige Inhalt wurde nach seiner Trennung von dem Chlorammonium fraktionirt. Bei 230° war sämmtliches unzersetzte Monochlorhydrin übergegangen, und da sich der Retorteninhalt während der Destillation etwas braun gefärbt hatte, wurde letztere im Vacuum fortgesetzt. Zwischen 185°—195° ging unter 20—25 Mm. Druck ein Oel über, welches bei derselben Temperatur rectificirt wurde. Sein Geruch erinnerte noch an den des Monochlorhydrins, doch war derselbe mehr ätherisch. Um zunächst die Frage zu beantworten, ob Formyl gebildet sei, wurde ein Theil des Oels mit einer wässrigen Lösung von Kalihydrat gekocht, darauf Schwefelsäure hinzugefügt, und das Gemisch der Destillation unterworfen. Unterhalb 100° ging bereits wässrige Ameisensäure über und wurde durch ihre saure Reaktion, durch Reduciren von ammoniakalischer Silber- und übermangansaurer Kalium-Lösung vollständig und zweifellos characterisirt. Das erhaltene Oel erwies sich als chlorhaltig, und die Analysen zeigten, dass sich das erwartete Glycerin-Monochlordiformin in der That gebildet hatte.

I. 0,4318 Grm. Subst. gaben 0,5814 Grm. CO_2 (=0,15856 Grm. C). und 0,2060 Grm. H_2O (=0,02288 Grm. H).

II. 0,2317 Grm. Subst. gaben 0,2037 Grm. AgCl (=0,04985 Grm. Cl)

Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C_5	36,14	36,72
H_7	4,22	5,30
Cl	21,08	21,51

Die Constitution dieses Körpers lässt sich einfach aus dem Monochlorhydrin ableiten und durch die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ CH(O.CHO) \\ CH_2(O.CHO) \end{array}$$

ausdrücken.

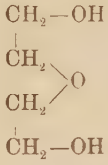
Einwirkung von Nitromethan auf Aethylenchlorhydrin.

Nachdem man die Einwirkung des Nitromethans auf die Halogenderivate des Glycerins klar zu stellen versucht hatte, lag die Frage nahe, wie sich wohl die Monochlorhydrine der zweiwerthigen Alkohole bei ähnlicher Einwirkung des Nitromethans verhalten würden. Als einfachste Verbindung dieser Körperklasse wurde das Aethylenchlorhydrin gewählt. Dasselbe wurde aus Glycol dargestellt, welches nach dem Hüfner'schen Verfahren[1]) bereitet worden war. Das Glycol wurde mit Salzsäuregas gesättigt, genau in der Weise, wie es der erste Darsteller der Verbindung, Wurtz, vorschreibt. Zu meinen letzten Versuchen bezog ich das Aethylenchlorhydrin aus der Fabrik von Kahlbaum.

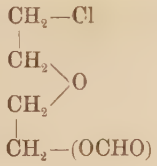
Analog den oben beschriebenen Versuchen mit Glycerinderivaten wurde Aethylenchlorhydrin (ein Molekül) mit Nitromethan (zwei bis drei Moleküle) zehn Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren bis 200° erhitzt. Die Bildung von Chlorammonium und Kohlensäure liess darauf schliessen, dass die Reaktion ähnlich den früheren verlaufen sei. Der flüssige Theil des Röhreninhalts wurde vom Chlorammonium abfiltrirt und fraktionirt. Von 135° ab (Aethylenchlorhydrin siedet bei 128°, nach Henry bei 131°) wurde die Destillation im Vacuum vollendet. Von 145°—155° (ca. 25 Mm.) ging ein wasserhelles Oel über, das rectificirt wurde. Chlorcalcium eignet sich nicht zum Trocknen (da das Salz vom Oele gelöst wird). Die qualitative Analyse zeigte, dass der Körper Chlor enthielt. Man musste nach den Erfahrungen in der Glyceringruppe annehmen, dass sich eine Verbindung von der Zusammensetzung $\begin{array}{l} CH_2Cl \\ CH_2(OCHO) \end{array}$ gebildet

[1]) Journ. f. pr. Chem. **11**, 229.

habe, obwohl der Siedepunkt, der bei etwa 220° liegt, dagegen sprach, wenn man in Erwägung zog, dass das von Simpson zuerst dargestellte Aethylenacetochlorid $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2(O.COCH_3)\end{matrix}$ bei 145° bereits siedet, obwohl es mehr Kohlenstoff enthält. Um die Frage nach der Constitution des erhaltenen Oeles zu lösen, wurde es, wie oben mehrfach näher ausgeführt, zersetzt und dann der Destillation mit Schwefelsäure unterworfen. Es lieferte hierbei Ameisensäure. Also war Formyl an Stelle des Hydroxylwasserstoffs eingetreten. Es fragte sich nun, ob der Verbindung die Formel $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2(O.CHO)\end{matrix}$ zukomme, woran man wegen des hohen Siedepunktes zweifeln musste. Die Analyse bestätigte die Vermuthung, dass sich ein anderer Körper gebildet habe, und führte zu der einfachsten empirischen Formel $C_5H_9O_3Cl$. Da aber durch Versuche festgestellt war, dass Formyl in der Verbindung vorhanden, so war es naheliegend, auf die Vermuthung zu kommen, dass eine Polyäthylenverbindung, und zwar ein Derivat des Diäthylenalkohols, vorlag, dessen Constitution bekanntlich durch folgende Formel ausgedrückt wird:



Denken wir uns ein Hydroxyl durch Chlor, das Wasserstoffatom des zweiten durch Formyl vertreten, so gelangen wir zur Constitutionsformel unserer Verbindung $C_5H_9O_3Cl$:



Die Analyse der ungetrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0,2965 Grm. Subst. gaben 0,4252 Grm. CO_2 (=0,11597 Grm. C) und 0,1851 Grm. H_2O (=0,02056 Grm. H).

II. 0,2581 Grm. Subst. gaben 0,2284 Grm. AgCl (=0,0559 Grm. Cl).

Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C_5	39,47	39,11
H_9	5,92	6,93
Cl	23,03	21,65

Der Körper zeichnet sich sowohl im reinen, als auch im ungereinigten Zustande durch grosse Unbeständigkeit aus. Aus Mangel an Materialien sah ich mich genöthigt, das Chlor in einer Probe von nicht ganz reinem Produkt zu bestimmen.

Die Bildung einer Polyäthylenverbindung wird durchaus erklärlich, wenn man den chemischen Process, der bei der Einwirkung des Nitromethans vor sich gegangen, in Erwägung zieht. Erhitzt man Aethylenchlorhydrin mit Glycol auf eine Temperatur, die 120° übersteigt, so erhält man das Chlorhydrin des Polyäthylenalkohols.[1]) Es ist nun sehr leicht möglich, dass sich im Anfange der Reaktion in der That ein Körper der Formel $\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2(O.CHO)\end{matrix}$ gebildet hatte, welcher sich mit dem noch unzersetzt vorhandenen Aethylenchlorhydrin bei der hohen Temperatur zu einer Polyäthylenverbindung vereinigte. Aber wenn es auch unmöglich ist, den Vorgang der Reaktion in seine einzelnen Phasen zu zerlegen, so erscheint er doch in keiner Weise abweichend von ähnlichen Einwirkungen in der Aethylenreihe, wenn wir das uns aus Behandlung der Glycerinverbindungen deutlich gewordene Verhalten des Hydroxyls, unter Substituirung seines Wasserstoffs durch Formyl, mit früher bekannten Thatsachen combiniren.

Die Reaktion von Nitromethan auf Chlorhydrin liefert eine relativ geringe Menge des Ameisensäureäthers. Es kann dies nicht auffallen, wenn man bedenkt, dass stets ein nicht unbedeutender Theil des Chlorhydrins zersetzt wird, um den Chlorwasserstoff zu liefern, welchen das Ammoniak aus dem Nitromethan braucht, um Chlorammonium bilden zu können. Um eine grössere Ausbeute zu erzielen, wurde folgender

[1]) Lourenço, Ann. Chim. Phys. [3] **67**, 275.

Weg eingeschlagen, welcher zunächst bei der Reaktion auf Aethylenchlorhydrin angewandt wurde. Das Gemisch von einem Theile des Chlorhydrins und zwei Theilen des Nitromethans wurde mit vollständig trockenem Salzsäuregas gesättigt, und es war zu erwarten, dass dieses das Nitromethan zersetzen werde, um Chlorammonium bilden zu können. Das mit Chlorwasserstoff gesättigte Gemisch wurde zehn Stunden lang in einer zugeschmolzenen Röhre einer Temperatur von 150°—160° ausgesetzt. Nach beendeter Reaktion war das Innere der Röhre mit einer zusammenhängenden Masse weisser Krystalle überzogen, welche sich als reines salzsaures Hydroxylamin erwiesen. Die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit wurde fraktionirt. Gegen 100° ging Ameisensäure über, welche in bekannter Weise charakterisirt wurde. Bei 101° destillirte unzersetztes Nitromethan, zwischen 127° bis 130° das Aethylenchlorhydrin über, das nicht in Reaktion getreten war. Bei 140° war bereits sämmtliche Flüssigkeit übergegangen, und es bestand der zwischen 130°—140° siedende Bestandtheil nur aus wenigen Tropfen, die nicht näher untersucht werden konnten. Als Hauptsache geht aus diesem Versuche hervor, dass trockenes Salzsäuregas die früher behandelten Reaktionen nicht nur nicht ergiebiger macht, sondern vollständig verhindert. Höchst wahrscheinlich hat das Aethylenchlorhydrin Wasser abgespaltet, das mit dem Salzsäuregas wässrige Salzsäure bildete, welche in der schon früher erwähnten, von V. Meyer zuerst beobachteten Weise so einwirkte, dass sich salzsaures Hydroxylamin und Ameisensäure bildeten.

Fasst man schliesslich die Resultate zusammen, welche sich aus vorstehenden Reaktionen ergeben, so sieht man, dass die Hydroxylwasserstoffatome der Chlorhydrine zwei- und dreiwerthiger Alkohole beim Behandeln mit primären Nitroverbindungen durch das Radical derjenigen fetten Säuren ersetzt werden, welche aus den Nitrokörpern durch Einwirkung wässriger Mineralsäuren hervorgehen. Es empfiehlt sich vielleicht stets die Formyläther mit Hülfe von Nitromethan darzustellen; namentlich deshalb, weil das Nitro-

methan bequemer und billiger zu beschaffen ist, als die höheren Homologen, und weil die Ester, die direct aus Nitroverbindungen mit höherem Moleculargewichte dargestellt werden, schwieriger rein zu erhalten sind, als die Substitutionsprodukte der Formylderivate. Ferner aber auch, weil man, von den Ameisensäureäthern ausgehend zu den Aethern beliebiger anderer Säuren gelangt, indem man die Silbersalze (wie z. B. Silberacetat), oder die Chloride derselben (wie z. B. Benzoylchlorid) auf die betreffenden Formyläther einwirken lässt. Diese Reaktionen werden nur durch die specifischen Eigenschaften des Formyls ermöglicht — einerseits durch die Silbersalze zerstört, und andererseits von den Säurechloriden unter Bildung von Kohlenoxyd zerlegt zu werden.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Prof. Dr. v. Meyer im chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Mit Freude ergreife ich an dieser Stelle die Gelegenheit, Herrn Prof. Dr. v. Meyer meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für sein mir stets bewiesenes Wohlwollen und seinen schätzenswerthen Rath, mit welchem er mich jederzeit unterstützte.

Desgleichen bin ich Herrn Prof. Dr. Wislicenus sehr verpflichtet für das Interesse, das er fortdauernd an meinen Arbeiten genommen, sowie für die Güte, die er mir stets in reichem Maasse erwiesen.

LEBENSLAUF.

Ich, Arthur Pfungst, bin zu Frankfurt a./M. am 9. März 1864 als Sohn des Fabrikanten Julius Pfungst geboren. Vom 6. bis 15. Jahre besuchte ich in meiner Heimatstadt das Philantropin (Realschule II. O.), welches ich im Frühling 1879 mit dem Zeugniss für den Einjährig-Freiwilligen-Dienst verliess. Hierauf war ich ein Jahr lang in der Fabrik meines Vaters thätig und besuchte dann zwei Jahre die Handelsabtheilung der Wöhlerschule (Realschule I. O. und Handelsschule) zu Frankfurt a./M. Nachdem ich diese verlassen, arbeitete ich wiederum ein halbes Jahr in der Fabrik meines Vaters und bezog im Herbst 1882 die Königl. Technische Hochschule zu Hannover, wo ich vier Semester Chemie, Physik und Mathematik vorzugsweise studirte. Im Herbst 1884 unterzog ich mich in Hannover der Maturitätsprüfung am dortigen Realgymnasium I. mit gutem Erfolge und begab mich nach Leipzig, wo ich drei Semester lang im Chemischen Laboratorium thätig war und ausserdem chemische, physikalische und mathematische Vorlesungen hörte.